




**POROUS FILM, PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF**

**Patent number:** JP5331306  
**Publication date:** 1993-12-14  
**Inventor:** HIGUCHI HIROYUKI; others: 03  
**Applicant:** NITTO DENKO CORP  
**Classification:**  
 - international: C08J9/00; B29C55/04; H01M2/16  
 - european:  
**Application number:** JP19930002636 19930111  
**Priority number(s):**

Also published as:

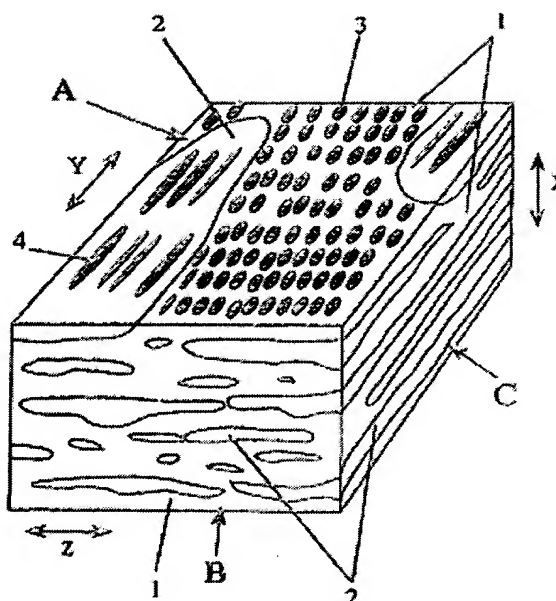
 EP0565938 (A1)  
 US5385777 (A1)  
 EP0565938 (B1)

**Abstract of JP5331306**

**PURPOSE:** To obtain a porous film excellent in tensile modulus, appearance, etc., and uniform in thickness by forming into a film a composition comprising polypropylene and polyethylene having a specific mol.wt., heating the film, and monoaxially stretching the resulting film, followed by further stretching.

**CONSTITUTION:** A film is produced from a composition comprising 10-90wt.% polypropylene and 90-10wt.% polyethylene in which the ratio of the weight-average mol.wt. to the number-average mol.wt. ( $M_w/M_n$ ), both measured by high-temp. gel permeation chromatography, is 10 or lower. The film is heated in the temp. range of the melting point of the polyethylene to [(melting point of the polypropylene)+10 deg.C]. Monoaxial stretching is then conducted at -20 to 60 deg.C to make the film porous, followed by further stretching in the temp. range of 60 deg.C to [(melting point of the polyethylene)-5 deg.C], thereby giving the porous film. It is suited for use as a battery separator.

Fig. 1



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331306

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S A	8927-4F		
B 2 9 C 55/04		7258-4F		
H 0 1 M 2/16	P			
// C 0 8 L 23/12	L C D	7107-4J		
B 2 9 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数16(全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-2636  
(22)出願日 平成5年(1993)1月11日  
(31)優先権主張番号 特願平4-106173  
(32)優先日 平4(1992)3月30日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003964  
日東電工株式会社  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
(72)発明者 樋口 浩之  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内  
(72)発明者 松下 喜一郎  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内  
(72)発明者 江副 実  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

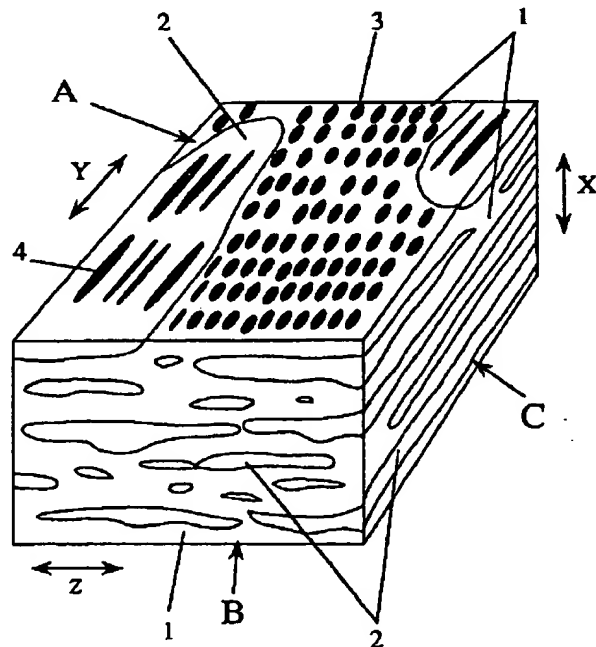
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質フィルム、その製造法およびその用途

(57)【要約】

【目的】 引張弾性率が高く、外観が良好で、厚さも均一な多孔質フィルムであり、例えば、電池用セパレータとして使用でき、異常電流による温度の上昇があった場合、電気抵抗の増大により電流を遮断することにより温度の過昇を防止して電池の安全性を確保する、いわゆる「シャットダウン(Shut-down)」機能を有し、電気抵抗も低い多孔質フィルムを提供する。

【構成】 ポリプロピレン10～90%と、高温ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが10以下のポリエチレン90～10%を混合した組成物から形成されており、且つ多孔質構造を有するフィルムである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレンとポリエチレンを必須成分とする組成物から成る多孔質フィルムであり、これら両者の合計重量中に占めるポリプロピレンの重量割合が10～90%であり、そして、ポリエチレンは高温ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比 $M_w/M_n$ が10以下であることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項2】 ポリプロピレンとポリエチレンを必須成分とする組成物から成り、ポリプロピレン部分とポリエチレン部分とが互いに独立して存在する相分離構造を有し、ポリプロピレン部分またはポリエチレン部分の一方が連続相、他方が非連続相として存在しており、且つ前記連続相が多孔質であることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項3】 連続相がポリプロピレン、非連続相がポリエチレンにより構成されている請求項2記載の多孔質フィルム。

【請求項4】 非連続相が多孔質構造である請求項2または3記載の多孔質フィルム。

【請求項5】 非連続相が厚さ2 $\mu$ m以下の薄層である請求項2～4のいずれかに記載の多孔質フィルム。

【請求項6】 少なくとも一方向の引張弾性率が3500kg/cm<sup>2</sup>以上である請求項1～5のいずれかに記載の多孔質フィルム。

【請求項7】 界面活性剤を含有する請求項1～6のいずれかに記載の多孔質フィルム。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の多孔質フィルムから成る電池用セバレータ。

【請求項9】 有機電解液中における電気抵抗値が5 $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>/枚以下である請求項1～7のいずれかに記載の多孔質フィルムから成る電池用セバレータ。

【請求項10】 120～150℃の範囲内の特定温度において、有機電解液中での電気抵抗値が200 $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>/枚以上に増加すると共に実質的に無孔質に変化し、且つ無孔質に変化した温度よりも少なくとも25℃高い温度まで200 $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>/枚以上の電気抵抗値を維持できることを特徴とする電池用セバレータ。

【請求項11】 ポリプロピレン（この融点を $T_{mb}$ ℃とする）とポリエチレン（この融点を $T_{ma}$ ℃とする）を必須成分とする組成物をフィルム成形し、このフィルムを $T_{mb}$ ℃～( $T_{ma}+10$ )℃の温度で熱処理し、次いで-20℃～60℃の温度で延伸して多孔質化することを特徴とする多孔質フィルムの製造法。

【請求項12】 ポリプロピレンとポリエチレンを必須成分とする組成物をフィルム成形し、このフィルムを $T_{mb}$ ℃～( $T_{ma}+10$ )℃の温度で熱処理し、次いで-20℃～60℃の温度で一軸延伸して多孔質化し、更に60℃～( $T_{mb}-5$ )℃の温度で再度延伸することを特徴とする多孔質フィルムの製造法。

【請求項13】 ポリプロピレンとポリエチレンを必須成分とする組成物をフィルム成形し、このフィルムを $T_{mb}$ ℃～( $T_{ma}+10$ )℃の温度で熱処理し、次いで-20℃～60℃の温度で一軸延伸して多孔質化し、更に60℃～( $T_{mb}-5$ )℃の温度で再度延伸し、その後多孔質フィルムを熱収縮させることを特徴とする多孔質フィルムの製造法。

【請求項14】 高温ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比 $M_w/M_n$ が10以下のポリエチレンを用いる請求項11～13のいずれかに記載の多孔質フィルムの製造法。

【請求項15】 正極、負極およびこれら両極間に介在せしめられたセバレータを有し、このセバレータが請求項1～7のいずれかに記載の多孔質フィルムであることを特徴とする電池。

【請求項16】 正極、負極およびこれら両極間に介在せしめられたセバレータを有し、このセバレータが請求項8～10のいずれかに記載のセバレータであることを特徴とする電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は多孔質フィルム、その製造法、その多孔質フィルムから成る電池用セバレータおよびこのセバレータを組み込んだ電池に関する。

【0002】

【従来の技術】種々のタイプの電池が実用に供されており、これら電池には正負両極の短絡防止のために該両極間にセバレータが介在させられる。

【0003】最近、電子機器のコードレス化等に対応するための電池として、高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少なさをからリチウム電池が注目を浴びている。

【0004】リチウム電池としては、例えば、負極を金属リチウム、リチウムとアルミニウム等の金属との合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着する能力またはインターカレーションにより吸蔵する能力を有する有機材料、あるいはリチウムイオンをドーピングした導電性高分子で形成したもの等が知られている。

【0005】また、正極としても種々の材料が提案され、例えば、一般に(CFx)<sub>n</sub>で示されるフッ化黒鉛、MnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuO、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>等の金属酸化物、TiO<sub>2</sub>、CuS等の硫化物等が知られている。

【0006】そして、このリチウム電池は負極構成材料としてのリチウムが強い反応性を有し、また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒にLiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>等を電解質として

溶解した有機溶媒系の電解液を使用しているため、外部短絡や誤接続等により異常電流が流れた場合、これに伴って電池温度が著しく上昇し、それを組み込んだ機器に熱的ダメージを与える懸念がある。

【0007】かような危険を回避するため、ポリエチレン（以下、「PE」と称す）多孔質フィルムあるいはポリプロピレン（以下、「PP」と称す）多孔質フィルムをセパレータとして用いること（特開昭60-23954号公報、特開平2-75151号公報）、通常の分子量を有するPEと高分子量PEの混合物から成る多孔質フィルムをセパレータとすること（特開平2-21559号公報）、あるいは材質の異なる多孔質フィルムを重ね合わせてセパレータとすること（特開昭62-10857号公報、特開昭63-308866号公報）が提案されている。

【0008】このような多孔質フィルムを単独あるいは重ね合わせてセパレータとする意図は、正常通電時には正極と負極の間に位置してこれら両極の短絡を防止すると共に、その多孔質構造により両極間の電気抵抗を低く抑えて電池電圧を維持し、一方、異常電流により電池の内部温度が上昇した場合には、所定温度で多孔質構造から無孔質構造に変質させることにより、その電気抵抗を増大させて電池反応を遮断し、過度の温度上昇を防止して安全を確保しようとするにある。

【0009】異常電流による温度の上昇があった場合、電気抵抗の増大により電池反応を遮断することにより温度の過昇を防止して電池の安全を確保する機能を一般にシャットダウン（Shut-down、以下、「SD」と称す）と呼び、リチウム電池用セパレータ等には必須の機能である。

【0010】そして、本明細書においては電気抵抗が増大し、その値が $200\Omega\cdot\text{cm}^2$ に達した際の温度を、以下、「SD開始温度」と称することとする。SD開始温度が低すぎる場合は僅かな温度上昇で電気抵抗の増大が開始されることになり実用性に乏しく、高過ぎる場合は安全性の確保が不十分となる。現在のところ、このSD開始温度は約 $110\sim 160^\circ\text{C}$ が好ましい（より好ましくは約 $120\sim 150^\circ\text{C}$ ）と認識されている。

【0011】更に、電池用セパレータは増大した電気抵抗が適当な温度まで維持されることが安全性確保の点から望ましい。増大した電気抵抗が維持される上限温度を以下、「耐熱温度」と称することとし、また、SD開始温度から耐熱温度までの温度幅（即ち、耐熱温度とSD開始温度との温度差）を「耐熱温度幅」と称することとする。

【0012】この耐熱温度はセパレータのフィルム形状維持機能ともみることができ、温度の過昇によってセパレータが溶解するとフィルム形状を維持できずに破れを生じ、電気抵抗は減少しSD機能は喪失される。そして、SD機能が喪失されると、リチウム電池内において

正極と負極が接触短絡して温度が急激に上昇し、それを組み込んだ機器に熱的ダメージを与えるという懸念がある。従って、電池用セパレータには安全性を確保する点から、約 $110\sim 160^\circ\text{C}$ の範囲内にSD開始温度を有し、耐熱温度が高く且つ耐熱温度幅が広いことが望まれるのである。

【0013】以上述べたSD特性の他に、基本的な特性として電池用セパレータには電気抵抗値が低いこと、引張弾性率等の機械的強度が高いこと、フィルムとして厚さムラや電気抵抗等の特性のバラツキが小さいことが要求される。

【0014】また、リチウム電池用セパレータとして用いられる多孔質フィルムとしては、PPを高ドラフト比（フィルム成形時におけるフィルムの引取速度をダイからの樹脂の押出速度で除した値）でフィルム状に押出成形し、これを熱処理した後、延伸して得られるPP多孔質フィルム（特公昭46-40119号公報、特公昭55-32531号公報、米国特許第3679538号明細書および米国特許第3801404号明細書）、特定の分子量、分子量分布を有するPE、無機微粉体および有機液状体の三成分を混合してフィルム状に成形した後、無機微粉体および有機液状体を抽出し、次いで延伸して得られるPE多孔質フィルム（特公昭59-37292号公報）、あるいはPPとPEから成る二軸配向された多孔質フィルム（特開昭50-111174号公報）が知られている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ところで、本発明者が行なった実験によれば、上記PP製多孔質フィルムから成る電池用セパレータはSD開始温度が $170^\circ\text{C}$ 以上と高く、一方、PE製多孔質フィルムから成る電池用セパレータはSD開始温度が約 $135^\circ\text{C}$ で適当であるが、耐熱温度はたかだか $145^\circ\text{C}$ と低く、いずれも安全性確保の点で未だ改良すべきものであることが判った。

【0016】そして、PE製多孔質フィルムは引張弾性率が約 $3200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下と低く、例えば、これをセパレータとして電池内に組み込む際に、伸びを生じ易いので生産速度を上げられないという問題も有している。また、通常の分子量のPEと高分子量PEの混合物から成る多孔質フィルムは、特性向上が見られるものの、耐熱性は約 $150^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は約 $3400\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、未だ充分でない。

【0017】更に、材質の異なる多孔質フィルムを重ね合わせたセパレータはSD特性の点では好ましい結果を得られると思われるが、重ね合わせにより各フィルムの微孔位置が互いにズレ、この重ね合わせ体においては微孔が表面から裏面に連通しなくなるため電気抵抗が増加する。また、重ね合わせに際して接着剤を使用したときは、多くの微孔のうちの一部が接着剤により閉塞され、このことによっても電気抵抗が増加する。更に、当然の

ことながら重ね合わせにより厚さが増加し電池の小型化、高エネルギー密度化に逆行することとなる。

【0018】また、特開昭50-111174号公報記載の多孔質フィルムはPPとPEの混合物から成る二軸延伸フィルムであるが、公報中に「このフィルムを室温にてメタノール中に浸漬したところ、約1分間で透明化した。」と記載され、通常、電池用セバレータとして用いられる多孔質フィルムがメタノール中に浸漬すると殆ど瞬時に透明化するのに比べ長時間要しているところから、多孔化の程度が低く、従って、電池用セバレータとして使用するには電気抵抗が高過ぎ、実用性に乏しいと思われる。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者は従来技術の有する問題を解決するため種々研究を行なってきた。即ち、PE製多孔質フィルムから成るセバレータの有する耐熱温度の低さと、機械的強度が不足するという問題点、PP製多孔質フィルムから成るセバレータがSD開始温度が高すぎるという問題点を解決するべく研究を続けて来た。

【0020】そして、先にPEとPPの混合物から成る多孔質電池用セバレータ(特願平2-334309号)を提案した。この電池用セバレータはPEとPPを混合することおよび新規な製造法の採用により、従来品よりもSD特性の向上したものである。しかし、電気抵抗値、シワの発生等のような更に改善すべき点もある。

【0021】本発明者はこのような現状を踏まえ、更に、研究を続け、PEとして特定の物性値を有するものを用いることにより、SD開始温度、耐熱温度、耐熱温度幅、電気抵抗、機械的強度のような特性が実用レベルであり、また、シワ等が無くても外観が良好で、電池用セバレータ等として有用な多孔質フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0022】即ち、本発明に係る多孔質フィルムはPPとPEを必須成分とする組成物から成るものであり、これら両者の合計重量中に占めるPPの割合が10~90%、PEの割合が90~10%であり、そして、該PEは高温ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下、「高温GPC」と称す)で測定した重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが10以下であることを特徴とするものである。

【0023】本発明の多孔質フィルムはPPとPEを必須成分とする組成物から成り、これら両者の合計重量中に占めるPPの割合は10~90%(好ましくは40~80%、更に好ましくは45~75%)、PEの割合は90~10%(好ましくは60~20%、更に好ましくは55~25%)である。

【0024】本発明に係る多孔質フィルムにおいて、PPとPEの重量割合は該フィルムを電池用セバレータとして用いる場合、そのSD開始温度、耐熱温度および耐

熱温度幅に影響を与える。PPあるいはPEの融点等によっても変わり得るが、一般に、PPの割合が多くなる程、耐熱温度は高くなるがSD開始温度も高くなり、PPが少なくなる程、耐熱温度は低くなる。

【0025】本発明においては、このようにフィルム形成材料であるPPとPEの割合を上記特定範囲とする必要がある。PPの重量割合が90%よりも多いときは、SD開始温度が高くなり過ぎるばかりでなく所定温度での電気抵抗値の増大作用が不充分となり、PPの割合が10%よりも少ないときは、耐熱温度が低くなると共に耐熱温度幅が狭くなり、いずれも実用性に劣るので好ましくない。

【0026】本発明に係る多孔質フィルムを構成する材料であるPEとしては、高密度PE、中密度PE、低密度PE、線状低密度PEの他、エチレンとビニル化合物との共重合体も使用できる。ビニル化合物としては例えば、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、スチレン等が挙げられる。これらのなかでも特に結晶性の高い高密度PEが好ましいが、PPとPEの合計重量中に占めるPEの割合が50%以下の場合には中密度PE、低密度PE、線状低密度PEおよびエチレンとビニル化合物の共重合体等の結晶性の低い樹脂も使用できる。

【0027】そして、これらPEとしては高温GPCで測定した重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが10以下のものを用いることが重要である。Mw/Mnが10よりも大きな場合には、成形時に厚さムラの少ないフィルムを得るのが困難であるばかりでなく、延伸時にフィルムが裂け易い等の欠点を生ずるので好ましくない。

【0028】また、PPとしては立体規則性の高いPPを用いることが特に好ましい。勿論、PPの割合が低い場合、例えば、PPとPEの合計重量中に占めるPPの割合が50%未満であるような場合には、PP成分としてエチレンとの共重合体や立体規則性の低いアタクチック構造を多く含有するPPを使用しても同様に好ましい結果を得ることができる。

【0029】本発明に係る多孔質フィルムは上記したようにPPとPEを必須成分とするものであるが、所望により、界面活性剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、着色剤、PPとPEとの相溶性を高めるための相溶化剤等の添加剤を適量含有していてもよい。また、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等の極性モノマーをグラフト共重合させる方法、界面活性剤を含浸させる方法等により親水化処理して用いるようにしてもよい。

【0030】上記界面活性剤の具体例として、例えば、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、高級アミンハ

ロゲン酸塩、ハロゲン化アルキルビリジニウム、第四アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤を挙げることができる。

【0031】本発明に係る多孔質フィルムは電池用セバレータとして好適に使用でき、このセバレータは多孔質構造を有する点では、前記従来のPE多孔質フィルムあるいはPP多孔質フィルムから成るセバレータと共通するが、SD機能の発揮機構がこれらとは異なるものである。

【0032】前記従来のセバレータではPEまたはPPの軟化点乃至融点に達すると溶融現象により多孔質構造から無孔構造に変化し、電気抵抗値の増大が生じて電流が遮断されるのである。従って、そのSD特性はセバレータを構成するPEまたはPPの軟化点乃至融点に依存することになる。それ故に、PE多孔質フィルム製のセバレータは耐熱温度が低く、一方、PP多孔質フィルム製のセバレータはSD開始温度が高過ぎて安全性の確保に不安があったのである。また、これらいずれのセバレータもSD開始温度と耐熱温度が接近していて耐熱温度幅が狭く、この点からも安全性に懸念があったのである。

【0033】ところが、本発明に係るPPと特定の物性値を有するPEを必須成分とする組成物から成る多孔質フィルムをセバレータとした場合には、温度が上昇してPEの軟化点乃至融点に達するとセバレータを構成するPE部分が軟化乃至溶融することにより、PE部分が多孔質である場合はその部分が多孔質構造を喪失して抵抗値を増大させる他、PP部分が多孔質構造である場合にはそのPP部分の多孔質構造も閉塞させて、その結果、抵抗値が増大して電流が遮断され、温度の過昇が防止される。そして、PPの融点に至るまでは該PPによりフィルム形状が維持されるので、十分な耐熱温度を示すのである。

【0034】即ち、本発明に係る多孔質フィルムをセバレータとした場合には、それを構成するPEが主としてSD開始温度および抵抗値の増大に寄与し、PPが主として耐熱温度に寄与することにより、安全性に富むセバレータが提供できるのである。このように、二つの構成材料が異なる機能を分担することにより、優れた実用性を発揮するようにした点は、従来品と全く異なるものである。

【0035】かような本発明に係る多孔質フィルムを電池用セバレータとして用いる場合には従来のセバレータと同様に、正極と負極の間に介在せしめて電池を組み立てることができる。この際、正極、負極、電池ケース、電解液等の材質やこれら構成要素の配置構造は何ら格別である必要はなく、従来の電池と同様であってよいので

ある。

【0036】次に、本発明に係る多孔質フィルムの製法について説明する。この製法も本発明者が開発した新規な方法であり、PP（この融点を $T_{ma}$ ℃とする）とPE（この融点を $T_{mb}$ ℃とする）を必須成分とする組成物をフィルム成形し、このフィルムを $T_{mb}$ ℃～( $T_{ma}+10$ )℃の温度で熱処理し、次いで $-20$ ℃～ $60$ ℃の温度で延伸して多孔質化することの特徴とする方法である。

【0037】この方法においては、先ず、PPとPEを必須成分とする組成物がフィルム成形される。この成形に際しては従来から熱可塑性樹脂のフィルム成形法として知られているTダイ式押出法、インフレーション法等を採用できる。成形条件、例えば、ドラフト比(draw ratioまたはdrowdown ratioともいう)は通常20以上好ましくは50以上に、フィルムの引取速度は通常 $5\text{ m/min}$ ～ $200\text{ m/min}$ 好ましくは $10\text{ m/min}$ ～ $100\text{ m/min}$ に設定できるが、これらは限定されるものではない。このフィルム引取速度とドラフト比とは相関関係を有し、フィルム引取速度が大きい場合はドラフト比は小さくでき、引取速度が小さい場合はドラフト比を比較的大きくすることができる。なお、上記ドラフト比とはフィルムの引取速度 $V_2$ をダイスから押し出される樹脂の線速度( $V_1$ )で除した値である。即ち、ドラフト比(D)は下記数1で表されるものである。

【0038】

【数1】

$$D = \frac{V_2}{V_1}$$

【0039】ここに用いるフィルム状物は、PPとPEを必須成分とし、更に所望により添加剤を適量配合した組成物を二軸押出機、ニーダー、ロール、バンバリーミキサー等により溶融混練し、次いでTダイ押出成形、インフレーション成形等により溶融成形して得られる。

【0040】このフィルム状物を得る際には、PEとPP両者の合計重量中に占めるPPの割合が10～90%好ましくは40～80%になるように配合する。そして、PEとして高温GPCで測定した重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比 $M_w/M_n$ が10以下のものを用いることが好ましい。

【0041】本発明に係る方法において、フィルム状物の成形に際して、ドラフト比は上記した如く限定されないが、フィルム成形性の観点から通常約50以下とするのがよい。しかし、所望によりこれよりも高いドラフト比とすることもできる。また、本発明者はドラフト比が低くなるにつれ、得られる多孔質フィルムの電気抵抗値が高くなること、およびドラフト比が約20以上であれば、得られる多孔質フィルムの電気抵抗値はほぼ実用

性を有するものであることを確認している。これらを考慮し、本発明の方法の実施に際し、ドラフト比は通常約20～500の範囲に設定される。

【0042】結晶性高分子は高ドラフト比で成形することによりラメラ(lamella、板状結晶)がフィルムの引取方向に対して垂直方向に列をなして並んだ構造(row structure)をとることが知られている(例えば、H. S. Bierenbaumら、Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. vol. 13, No. 1, P. 2, 1974)。そして、上記方法で成形されたフィルム状物も同様な構造を有していることが確認されている。

【0043】本発明の方法においては、このフィルム状物が次いで熱処理(annealing、以下、「アニーリング」と称す)される。このアニーリングを施すことにより後に行なわれる延伸工程での微細孔の形成が促進され、高気孔率の多孔質フィルムを得ることができるのである。

【0044】アニーリングの方法は任意であってよく、例えば、加熱されたロールや金属板にフィルム状物を接触させる方法、フィルム状物を空气中や不活性ガス中で加熱する方法、フィルム状物を芯体上にロール状に巻取り、これを気相中で加熱する方法等を採用できる。なお、フィルム状物を芯体上に巻取り、これを気相中で加熱する場合には、ブロッキング防止のため、フィルム状物に離型性シートを重ね合わせて巻き取ることができる。かような離型性シートとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、フッ素樹脂フィルムのような耐熱性フィルム、紙やプラスチックフィルムにシリコーン樹脂等の離型剤を塗布したもの等を用いることができる。

【0045】アニーリング温度は $T_m$ ℃～( $T_m + 10$ )℃に設定する。この温度でのアニーリングは上記したような種々の方法により行うことができるが、アニーリングの方法により、好適な温度範囲が存在する。例えば、加熱されたロールや金属板にフィルム状物を接触させる方法では $T_m$ ℃～( $T_m - 5$ )℃が、フィルム状物を空气中や不活性ガス中で加熱する方法では $T_m$ ℃～( $T_m + 5$ )℃が、フィルム状物を離型性シートと重ね合わせて芯体上に巻取り、これを空气中で加熱する方法では $T_m$ ℃～( $T_m + 10$ )℃が、各々好適な温度範囲である。

【0046】このアニーリングは、フィルム状物成形時に生じたラメラのrow structureを更に成長させ、後に行われる延伸による微細孔形成を促進させるためのものである。従って、PEとPPという融点の異なる樹脂混合物から成るフィルム状物の結晶構造(ラメラのrow structure)をアニーリングにより更に成長させるには、その温度は当然PEの融点よりも低く設定することになると予想された。

【0047】しかしながら、本発明の方法においては、

驚くべきことに上記領域の温度、即ち、PEの融点以上の高温に設定する必要があることが判明した。アニーリング温度が低過ぎる場合はラメラの成長が充分でなく、得られる多孔質フィルムの電気抵抗値が高くなり、また、アニーリング温度が高過ぎる場合には結晶構造が喪失するばかりでなく、相分離構造が粗大化して、フィルム状物が脆くなり、延伸し難くなるので、いずれも好ましくない。

【0048】なお、アニーリングに要する時間はフィルム状物中におけるPEとPPの割合、アニーリング温度等に応じて設定するが、通常、約2秒～50時間、好ましくは10秒～20時間である。

【0049】このようにしてアニーリングした後、これを延伸する。延伸方法は従来から知られているロール式延伸、テンター式延伸等により行うことができる。

【0050】延伸は-20℃～60℃(以下、-20℃～60℃での延伸を「低温延伸」と称す)で行なう。延伸温度が低過ぎると作業中にフィルムの破断を生じ易く、高過ぎると多孔質化し難い。延伸の作業性の点から温度を-20～55℃とするのが好ましいことが判明している。

【0051】そして、このときの延伸率は限定されるものではないが、通常20～400%好ましくは50～300%とされる。なお、この延伸率( $M_1$ %)は下記数2によって表される。数2中における $L_1$ は低温延伸前の寸法、 $L_2$ は低温延伸後の寸法である。

【0052】  
【数2】

$$M_1 = \frac{L_1 - L_2}{L_2} \times 100$$

【0053】上記方法によって得られる多孔質フィルムのミクロ構造は特異なものであり、その構造は電子顕微鏡により観察できる。なお、観察に際しては多孔質フィルムをルテニウム酸水溶液の蒸気に接触させて染色しておくのがよい。

【0054】先ず、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、以下、「SEM」と称す)により倍率約1000～30000倍でその表面を観察する。

【0055】そして、更に、多孔質フィルムをその成形時における引取方向に対して直交する方向あるいは該引取方向と平行な方向に沿って切断し、これら2つの切断面を透過型電子顕微鏡(Transmissin Electron Microscope、以下、「TEM」と称す)により倍率約5000～10万倍で観察する。

【0056】これら表面および両断面の観察により、この多孔質フィルムにおいてはPP部分とPE部分が互いに独立して存在する相分離構造を有し、PP部分または

PE部分の一方が連続相、他方が非連続相（分散相ともいう）として存在し、少なくとも連続相をなす樹脂部分が多孔質となっているのが判る。

【0057】このような本発明に係る多孔質フィルムのミクロ構造は、従来から知られている単一成分から成る多孔質フィルム、同種のポリマーの混合物から成る多孔質フィルム等のそれとは全く異なる新規なものである。

【0058】本発明に係る多孔質フィルムのミクロ構造を電子顕微鏡で観察した結果について、更に詳細に述べる。SEMによる表面観察では、多孔質部分はフィルム成形時の引取方向とはほぼ直交する方向に配列した多数のラメラ（結晶）と該引取方向にはほぼ平行で且つ隣接するラメラ相互を連結する多数の微細な繊維（フィブリル）が存在し、繊維と繊維との間が微細な気孔となった構造を有していることが判る。

【0059】そして、気孔やラメラの形状の差異によってPE部分とPP部分を識別することができる。例えば、PP部分とPE部分の両者が多孔質構造である場合、両部分の多孔質構造を比べると、通常、PE部分はPP部分に比べその孔径が大きく、また、PP部分のラメラの形状が規則的であるのにPE部分のそれは不規則的である。従って、上記したように多孔質フィルム表面におけるPE部分とPP部分とを判別できるのである。

【0060】一方、TEMによる両断面の観察ではPE部分がPP部分より染色され易くて黒く見えるので、両部分の判別は表面観察のときよりも容易である。そして、主として成形時における引取方向に平行な方向に切断した断面の観察により、少なくとも連続相が多孔質であること、および非連続相が多孔質か非多孔質かが判る。また、この引取方向に平行な方向に切断した断面は、連続相を成形する樹脂部分のラメラの配列や微細孔の観察にも適している。

【0061】本発明に係る多孔質フィルムにおいて、好ましい相分離構造は、PP部分が連続相として存在し、PE部分が非連続相として存在する場合である。この態様のときに、最も好ましいSD開始温度と高い耐熱温度を示すことが確認されている。この態様の場合には、当然のことながら連続相としてのPP部分が多孔質構造を有している。そして、非連続相としてのPE部分は多孔質あるいは非多孔質のいずれであってもよいが、多孔質構造であれば電気抵抗がより小さくなるので好ましい。

【0062】本発明に係る多孔質フィルムは上記以外の相分離構造であってもよい。即ち、PP部分とPE部分が互いに独立して存在しておれば、PE部分が多孔質の連続相、PP部分が非連続相（この非連続相は多孔質あるいは非多孔質のいずれであってもよい）であってもよい。

【0063】上記方法により得られる多孔質フィルムのミクロ構造は、主として用いるPE、PPの混合割合と溶融粘度により決定される。混合割合の多い樹脂が連続

相を形成し易く、また、溶融粘度の低い樹脂が連続相を形成し易い。

【0064】従って、PPとPEとの混合割合を変えたり、溶融粘度の異なるPPとPEとを適宜組み合わせたりすることにより、多孔質フィルムのミクロ構造をコントロールできる。例えば、PPとPE両者の合計重量中に占めるPPの割合が多い場合、PPにより多孔質の連続相が形成され、PEにより非連続相が形成され易い。そして、このとき、PEとして中密度品または低密度品を用いると、該PEによる非連続相は非多孔質となり、高密度品（高結晶化度品）を用いると多孔質構造となる。

【0065】なお、本発明に係る多孔質フィルムは少なくとも一方向の引張弾性率が $3500\text{ kg/cm}^2$ 以上と大きく、セバレータとして電池内に組み込む際に伸びを生じ難いので、電池組立速度を上げることができ、また、電池の不良品発生の低減の点でも好ましいものである。

【0066】図1は本発明に係る多孔質フィルムのミクロ構造の実例を模式的に示している。この例は本発明における最も好ましい態様を示したものである。図1において、矢印Xは多孔質フィルムの厚さ方向、矢印Yは多孔質フィルムを得る際のフィルム成形時における引取方向を、矢印Zは多孔質フィルムを得る際のフィルム成形時における引取方向に直交する方向を各々示している。また、Aは多孔質フィルムの表面を、Bは多孔質フィルムの引取方向Yに直交する方向に切断した断面、Cは引取方向Yに沿って切断した断面を各々示している。

【0067】該多孔質フィルムの表面A、断面Bおよび断面Cにおいては、いずれもPP部分1と、PE部分2が互いに独立して存在する相分離構造を有し、PP部分が連続相を、PE部分が非連続相を形成している。そして、これらPP部分1およびPE部分2のいずれも多孔質である。このように、連続相中に非連続相が点在するミクロ構造はいわゆる「海島構造」ということもできる。

【0068】図1中における3および4は、表面AにおけるPP部分1およびPE部分2に存在する微細孔を各々示している。なお、断面BおよびCにおけるPP部分1およびPE部分2にも同様な微細孔が存在するが、図示は省略してある。

【0069】PE部分2は引取方向Yに沿う細長い帯状または棒状あるいは紐状の薄層として存在することが多い。PE部分2の形状は主として、多孔質フィルムを構成するPEの含有量に依存し、PE含有量が多くなるにつれて広幅の帯状となり、PE含有量が少なくなるにつれて狭幅の棒状または紐状となる。

【0070】このPE部分2の長さ（Y方向の寸法）は表面Aあるいは断面Cの観察により知ることができ、通常、約0.1～数十 $\mu\text{m}$ である。また、その幅（Z方向



の寸法)は表面Aあるいは断面Bの観察により知ることができ、通常、約0.2~5 $\mu$ mである。更に、その厚さ(X方向の寸法)は断面BあるいはCの観察により知ることができ、通常、約0.1~2 $\mu$ mである。

【0071】また、PP部分1およびPE部分2における微細孔3および4は、いずれもその形状が長楕円形もしくは矩形である。そして、PP部分1における微細孔3の寸法は、長径が約0.05~0.3 $\mu$ m、短径が約0.01~0.1 $\mu$ mであり、PE部分2における微細孔4の寸法は、長径が約0.1~3 $\mu$ m、短径が約0.02~0.5 $\mu$ mである場合が多い。

【0072】このようなPP部分およびPE部分の微細孔形状および孔径を有する多孔質フィルムはセバレータとして用いた場合、電極構成材料であるリチウムが還元されて析出する際に生ずる樹枝状結晶(dendrite)のセバレータ内部への侵入阻止が有効にできるので好ましいものである。

【0073】本発明に係る多孔質フィルムはPPとPEを必須成分として含む組成物を用い、この組成物を上記と同様にフィルム成形し、次いでアニーリングおよび低温延伸を施した後、60℃~(T<sub>mb</sub>-5)℃の温度で再び延伸(以下、この温度での延伸を「高温延伸」と称す)して得ることもできる。

【0074】この高温延伸は一軸延伸あるいは二軸延伸のいずれであってもよい。また、その延伸方向は前記低温延伸の方向と同じであってもよく、あるいは異なってもよい。ただし、延伸時の温度が低過ぎるとフィルムの破断が生じ易くなり、高過ぎると得られる多孔質フィルムの電気抵抗値が高くなるので、延伸温度は上記範囲に設定して行なう。

【0075】かような高温延伸を施して得られる多孔質フィルムのミクロ構造は、前記低温延伸により得られるものと同じであるが、その気孔率が高く、従って、電気抵抗がより低いものである。なお、高温延伸時の延伸率は通常約10~500%である。この延伸率(M<sub>2</sub>,%)は下記の数3により表される。数3中におけるL<sub>1</sub>は、高温延伸後の寸法、L<sub>0</sub>は低温延伸後の寸法(即ち、高温延伸前の寸法)である。

【0076】

【数3】

$$M_2 = \frac{L_2 - L_1}{L_0} \times 100$$

【0077】また、前記の低温延伸あるいは高温延伸を施して得られる多孔質フィルムは延伸時に作用する応力が残留し、延伸方向の寸法が収縮し易いので、延伸後にその延伸方向の寸法を予め熱収縮させることにより、寸法安定性のよい多孔質フィルムを得ることもできる。この熱収縮は延伸温度と同程度の温度で行なうのが好ましい。熱収縮の度合いは限定されないが、通常、延伸後の

フィルム長さが約15~35%減少する程度とする。

【0078】なお、多孔質フィルムにおける延伸方向の寸法が変化しないように規制し、延伸温度またはそれ以上の温度で加熱する所謂「ヒートセット」を施すことによっても、熱収縮処理を施すのと同様に寸法安定性の優れた多孔質フィルムを得ることができる。勿論、熱収縮およびヒートセットの両方を施すこともできる。

【0079】上記のような方法によって得られる本発明の多孔質フィルムは、室温において有機電解液中で測定した電気抵抗値が1枚当り5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下と低く、電池用セバレータとして好ましいものである。

【0080】そして、このセバレータは120~150℃の領域内の特定温度において、その抵抗値が室温の抵抗値の数十倍以上~数百倍以上に急増し、1枚当りの電気抵抗値が200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上となり、SD特性に優れたものである。また、増大した電気抵抗は、SD開始温度よりも少なくとも25℃高い温度まで維持されることも確認され、耐熱温度も高く、安全性の優れたものであることが確認された。

【0081】また、本発明に係る多孔質フィルムは電池用セバレータの他、分離膜、建築用通気性フィルム、衣料用通気性フィルム等広い用途に適用できる。

【0082】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例および比較例中における「%」、「M<sub>w</sub>」および「M<sub>n</sub>」は、各々「重量%」、「重量平均分子量」および「数平均分子量」を意味する。

【0083】実施例1

融点(以下、m<sub>p</sub>と称す)166℃、メルトインデックス(以下、「MI」と称す)2.5(g/10min)、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が8.5のアイソタクチックPPと、m<sub>p</sub>139℃、MI0.75、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が8.6、密度(以下、「d」と称す)0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度PEの同重量を熔融混合し、Tダイ押出機により厚さ38 $\mu$ mの長尺のフィルムに成形する。なお、成形条件はダイス温度230℃、Tダイリップ間隙3mm、引取速度40m/min、ドラフト比160とした。このフィルムは外観上のムラや厚さのバラツキも少ない良好なものであった。

【0084】次に、このフィルムと厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね合わせてガラス管にロール状に巻付け、これを温度167℃に保った乾燥機中で2時間アニーリングする。

【0085】アニーリング後、ガラス管から巻き戻し、温度25℃にて長尺方向(フィルム成形時における引取方向、以下の実施例および比較例において同じ)に延伸率が200%になるように低温延伸し、更に温度95℃にて同方向に延伸率が200%になるように高温延伸する。

【0086】そして、延伸後、温度95℃の雰囲気中に

において延伸方向の寸法を延伸状態のフィルム長さを基準に20%収縮させ、更に延伸方向の寸法を規制して同温度で2分間加熱してヒートセットすることにより、多孔質フィルムを得た。

【0087】この多孔質フィルムは真珠状光沢を帯びたもので、延伸方向に平行および垂直な切断面をTEMにより観察したところ、図1に示すのと同様にPP部分とPE部分が互いに独立して存在する相分離構造を有しており、PP部分が多孔質の連続相として存在し、一方、PE部分が厚さ約0.1~1μmの非連続相として存在 (PPの連続相中に点在) するものであり、該PE部分も多孔質構造を有するものであった。

【0088】また、SEMによる表面観察によりPP部分における最大の孔(楕円形)はその短径が約0.1μm、長径が約0.3μmであり、PE部分における最大の孔(楕円形)はその短径が約0.3μm、長径が約2μmであった。

【0089】この多孔質フィルムは厚さが29μmであり、外観上のムラもない良好なものであった。そして、延伸方向の引張弾性率は4900kg/cm<sup>2</sup>であり、室温での電気抵抗は2.2Ω・cm<sup>2</sup>であった。この多孔質フィルムのSD特性を図2に示す。

【0090】なお、使用したPEおよびPPの分子量、mp、MI、dおよび多孔質フィルムの特性は下記要領により測定した。

【0091】(高温GPCによる分子量) 溶媒としてオージクロロベンゼンを用い、135℃にてWaters社製のGPC-150Cを用いて測定した。そして、カラムとしてはShodex KF-80M(昭和電工社製)、データ処理にはTRC社製GPCデータ処理システムを用いた。分子量(Mw、Mn)はポリスチレンを基準として算出した。

【0092】(mp) セイコー電子工業社製のDSC200を用い、PEまたはPPを室温から220℃まで10℃/minの割合で昇温させ、220℃に30分間保持し、次いでこれを室温まで約2℃/minの割合で冷却する。次に、10℃/minの割合で昇温させ、この昇温過程での吸熱ピーク値での温度をmpとした。

【0093】(MI) ASTM D 1238に準じて測定した。単位は「g/10min」である。

【0094】(d) ASTM D 1505に準じて測定した。単位は「g/cm<sup>3</sup>」である。

【0095】(引張弾性率) 株式会社島津製作所製オートグラフAG-2000Aを用い、チャック間隔100mm、引張速度20mm/min、温度25℃の条件で5%歪みでの応力を測定し、算出した。なお、測定試料片の幅は10mmとした。

【0096】(電気抵抗) 測定はJIS C 2313に準じて行なった。電解液としてはプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを同容量ずつ混合した

液に、電解質として無水過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度になるよう溶解したものを用いた。

【0097】そして、国洋電気工業社製の抵抗計、LCRメーターKC-532により1kHzの交流抵抗を測定し、下記数4により多孔質フィルムの電気抵抗値R(Ω・cm<sup>2</sup>)を算出した。なお、数4中のR<sub>1</sub>は電解液の電気抵抗値(Ω)、R<sub>2</sub>は電解液中に多孔質フィルムを浸漬した状態で測定した電気抵抗値(Ω)、Sは多孔質フィルムの断面積(cm<sup>2</sup>)である。

【0098】

【数4】

$$R = (R_1 - R_2) \times S$$

【0099】なお、ここで使用している電気抵抗測定セルは若干の漏れ電流があるため、完全に無孔のフィルムにおいても最大で600Ω・cm<sup>2</sup>程度の電気抵抗値しか測定できないものである。

【0100】(SD特性) 多孔質フィルムの引取方向の長さが一定になるように2辺を固定する。そして、これを所定の温度に維持した炉中に入れ、15分間加熱して取り出し、室温にてその電気抵抗を測定した。

【0101】比較例1 アイソタクチックPP(mp161℃、Mw/Mn=11.3、MI2.5)と高密度PE(mp141℃、Mw/Mn=10.6、MI0.70、d0.959)の同重量を熔融混合し、Tダイ押出機により長尺フィルム状に成形する。成形条件はダイス温度230℃、Tダイリップ間隙2.5mm、引取速度50m/min、ドラフト比140とした。

【0102】得られたフィルム状物はやや透明性の悪い白濁部分と透明な島状部分(幅2~10mm、長さ5~60mm、長さ方向が引取方向と平行)が点在する非常にムラの大きい外観を有し、その島状部分にはシワが多く見られる不均一なものであった。このフィルム状物の厚さは27~53μm(平均厚さは40μm)でバラツキが大きかった。

【0103】このフィルム状物の四辺を固定して120℃に保った乾燥機中で1時間アニーリングし、次いで25℃の温度で長尺方向に延伸率が50%になるように低温延伸し、更に100℃にて同方向に延伸率が100%になるように高温延伸する。そして、次に延伸方向の寸法が変化しないように規制して100℃で5分間加熱してヒートセットした。

【0104】かようにして得られたフィルムはわずかに白化したのみで、厚さ9~18μm(平均厚さ13μm)であった。そして、その電気抵抗は測定箇所によりかなり異なるが平均46Ω・cm<sup>2</sup>と高く、セバレータとしては不向きであった。

【0105】比較例2

樹脂の混合割合をPP70%、PE30%とし、ドラフト比を120とすること以外は比較例1と同様に作業してフィルム状物を成形した。フィルム状物は厚さ27μ

mであり、透明度に多少のムラがある他はほぼ良好なフィルムであった。

【0106】このフィルム状物を比較例1と同様にアニーリングおよび延伸し、更にヒートセットして、外観上ややムラのある白化した多孔質フィルム(厚さ13 $\mu$ m)を得た。この多孔質フィルムの電気抵抗は測定箇所によりかなり異なるが平均64 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ と高く、セパレータとしては不向きであった。

#### 【0107】比較例3

比較例1で用いたのと同じアイソタクチックPPとmp 142 $^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w/M_n=16.8$ 、 $MIO.70$ 、 $d0.964$ の高密度PEの同重量を熔融混合し、Tダイ押出機により長尺フィルム状に成形する。成形条件はダイス温度250 $^{\circ}\text{C}$ 、Tダイリップ間隙2.3mm、引取速度14m/min、ドラフト比110とした。

【0108】得られたフィルム状物は比較例1のものと同様に主たるやや白濁した部分にやや透明な島状部分(幅2~8mm、長さ5~60mm)が点在する外観を有し、その島状部分にはシワが多く見られた。このフィルム状物の厚さは24~44 $\mu$ m(平均厚さは33 $\mu$ m)とバラツキが大きかった。また、白濁部分は厚く、透明部分は薄かった。

【0109】このフィルムを115 $^{\circ}\text{C}$ で30分間アニーリングし、次いで25 $^{\circ}\text{C}$ の温度で長尺方向に延伸率が150%になるように低温延伸した後、延伸方向の寸法が変化しないように規制して90 $^{\circ}\text{C}$ で2分間加熱した。

【0110】かようにして得られたフィルムの厚さは11~25 $\mu$ m(平均18 $\mu$ m)、電気抵抗は7.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

#### 【0111】比較例4

比較例3の場合と同様にして成形したフィルム状物を温度165 $^{\circ}\text{C}$ で10分間アニーリングする。なお、アニーリングは比較例1と同じ方法で行った。

【0112】そして、これを25 $^{\circ}\text{C}$ で長尺方向に延伸率が200%になるように低温延伸し、更に、温度110 $^{\circ}\text{C}$ で同方向に延伸率が150%になるように高温延伸し、その後延伸方向の寸法が変化しないように規制しながら温度100 $^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱してヒートセットした。この条件では低温延伸あるいは高温延伸に際し、フィルムの破断が生じ易いので十分に注意しながら行わなければならない、作業性が悪かった。そして、得られたフィルムは白色部と透明部が混在するムラの多いもので、厚さのバラツキも大きかった。また、このフィルムの電気抵抗値は1.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

#### 【0113】実施例2

樹脂の混合割合をPP60%、PE40%とし、ドラフト比を180とすること以外は実施例1と同様に作業して厚さ35 $\mu$ mの良好なフィルム状物を成形した。このフィルム状物を比較例1と同じ方法により温度160 $^{\circ}\text{C}$ で10分間アニーリングし、次に25 $^{\circ}\text{C}$ で長尺方向に延

伸率が200%になるように低温一軸延伸し、更に、110 $^{\circ}\text{C}$ で同方向に200%高温一軸延伸する。そして、延伸方向の寸法が変化しないように規制して110 $^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱してヒートセットし多孔質フィルムを得た。

【0114】この多孔質フィルムは真珠光沢を帯びたもので、延伸方向に平行および垂直な切断面をTEMにより観察したところ、実施例1の多孔質フィルムと同様にPP部分とPE部分が互いに独立して存在する相分離構造を有しており、PP部分が多孔質の連続相、PE部分が非連続相(この非連続相はPPの連続相中に点在)であり、該PE部分も多孔質構造を有するものであった。

【0115】また、SEMによる表面観察によりPP部分における最大の孔はその短径が約0.05 $\mu$ m、長径が約0.2 $\mu$ mであり、PE部分における最大の孔径はその短径が約0.2 $\mu$ m、長径が約1 $\mu$ mであった。

【0116】この多孔質フィルムの厚さは24 $\mu$ mであり、外観上のムラもない良好なものであった。また、延伸方向の引張弾性率は5300kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗は2.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。この多孔質フィルムのSD特性は図3に示すとおりであった。

#### 【0117】実施例3

樹脂の混合割合をPP70%、PE30%とし、ドラフト比を130とすること以外は実施例1と同様に作業して厚さ47 $\mu$ mのフィルム状物を成形する。

【0118】このフィルム状物を比較例1と同じ方法により温度165 $^{\circ}\text{C}$ で30分間アニーリングし、次に25 $^{\circ}\text{C}$ で長尺方向に延伸率が200%になるように低温一軸延伸し、更に、100 $^{\circ}\text{C}$ で同方向に100%高温一軸延伸する。そして、その延伸方向の寸法が変化しないように規制し、100 $^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱してヒートセットすることにより多孔質フィルムを得た。

【0119】この多孔質フィルムは真珠光沢を帯びたもので、延伸方向に平行な切断面をTEMにより観察したところ、PP部分とPE部分が互いに独立して存在する相分離構造を有しており、PP部分が多孔質の連続相、PE部分が非連続相であり、該PE部分はほぼ棒状乃至紐状形状でPPの連続相中に分散しており、SEMによる表面観察によっても多孔質か否かの判別は困難であった。

【0120】また、SEMによる表面観察によりPP部分における最大の孔はその短径が約0.1 $\mu$ m、長径が約0.2 $\mu$ mであった。

【0121】この多孔質フィルムの厚さは30 $\mu$ mであり、外観上のムラもない良好なものであった。また、延伸方向の引張弾性率は6400kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗は0.67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。この多孔質フィルムのSD特性は図4に示すとおりであった。

#### 【0122】実施例4

(アニーリング温度の影響) 実施例3で用いたのと同じフィルム状物の四辺を固定し、130 $^{\circ}\text{C}$ 、135 $^{\circ}\text{C}$ 、1

40℃、145℃、150℃、155℃、160℃、165℃で各々30分間アニーリングする。

【0123】そして、上記各温度でアニーリングしたフィルム状物を温度25℃で長尺方向に200%低温一軸延伸し、次いで、100℃の温度で延伸方向の寸法を規制して5分間加熱してヒートセットする。ヒートセット後、室温でその電気抵抗を測定した結果を図5に示す。

#### 【0124】実施例5

アイソタクチックPP (mp 166℃、Mw/Mn=8.5、MI 2.5) 65%と、低密度PE (mp 127℃、Mw/Mn=3.8、MI 2.1、d0.935) 35%を熔融混合し、Tダイ押出機により長尺フィルム状に成形する。成形条件はダイス温度230℃、Tダイリップ間隙2.5mm、引取速度40m/min、ドラフト比180とした。得られたフィルムは透明性が高く、厚さは28μmであった。

【0125】このフィルム状物を温度165℃で5分間アニーリングし、次に、25℃で長尺方向に延伸率が200%になるように低温一軸延伸し、更に100℃で同方向に175%高温一軸延伸する。そして、延伸方向の長さを基準として100℃の温度で10%熱収縮させた後、延伸方向の寸法が変化しないように規制して100℃で5分間加熱してヒートセットすることにより、白色の多孔質フィルムを得た。

【0126】この多孔質セバレータは真珠光沢を帯びたもので、延伸方向に平行な切断面(図1における断面C)をTEMにより観察したところ、PP部分とPE部分が互いに独立して存在する相分離構造を有しており、PP部分が多孔質の連続相、PE部分が非連続相(この非連続相はPPの連続相中に点在)であり、該PE部分は非多孔質構造を有するものであった。

【0127】また、SEMによる表面観察によりPP部分における最大の孔はその短径が約0.05μm、長径が約0.25μmであった。

【0128】この多孔質フィルムの厚さは17μm、電気抵抗は1.5Ω・cm<sup>2</sup>であり、外観上のムラもない良好なものであった。また、このセバレータのSD特性は図6に示すとおりであった。

#### 【0129】実施例6

PEとしてmp 138℃、Mw/Mn=9.2、MI 1.2、d0.966の高密度PEを用いること以外は実施例1と同様に作業して、厚さ39μmの長尺フィルム状物を成形する。

【0130】このフィルム状物を温度165℃で1時間アニーリングし、次に、25℃で長尺方向に延伸率が200%になるように低温一軸延伸し、次に、110℃で同方向に100%高温一軸延伸する。そして、延伸方向の長さを基準として110℃の温度で17%熱収縮させた後、延伸方向の寸法が変化しないように規制して100℃で5分間加熱してヒートセットすることにより、白

色の多孔質フィルムを得た。

【0131】この多孔質フィルムは真珠光沢を帯びたもので、延伸方向に平行および垂直な切断面をTEMにより観察した結果は、PE部分(非連続相)の厚さが約0.05~0.5μmであることを除き実施例1とほぼ同じであった。

【0132】また、SEMによる表面観察によりPP部分における最大の孔はその短径が約0.1μm、長径が約0.2μmであり、PE部分における最大の孔はその短径が約0.5μm、長径が約2.0μmであった。

【0133】そして、この多孔質フィルムの厚さは25μmであり、外観上のムラもない良好なものであった。また、その延伸方向の引張弾性率は4200kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗は1.8Ω・cm<sup>2</sup>であった。更に、そのSD特性は図2とほぼ同じであった。

#### 【0134】実施例7

ドラフト比を155とすること以外は実施例2と同様に作業して、厚さ40μmの長尺フィルム状物を成形する。

【0135】このフィルム状物を温度170℃で1時間アニーリングし、次に、25℃で長尺方向に延伸率が200%になるように低温一軸延伸し、次に、95℃で同方向に200%高温一軸延伸する。そして、その延伸方向の長さを基準として95℃の温度で20%熱収縮させた後、延伸方向の寸法が変化しないように規制して95℃で2分間加熱してヒートセットすることにより、白色の多孔質フィルムを得た。

【0136】この多孔質フィルムは真珠光沢を帯びたもので、延伸方向に平行および垂直な切断面をTEMにより観察した結果は、実施例1とほぼ同じであった。また、SEMによる表面観察によりPP部分における最大の孔径はその短径が約0.1μm、長径が約0.3μmであり、PE部分における最大の孔径はその短径が約0.2μm、長径が約2.0μmであった。

【0137】そして、この多孔質フィルムの厚さは27μmであり、外観上のムラもない良好なものであった。また、延伸方向の引張弾性率は6100kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗は0.72Ω・cm<sup>2</sup>であった。更に、そのSD特性は図3とほぼ同じであった。

#### 【0138】実施例8

アイソタクチックPP (mp 163℃、Mw/Mn=9.4、MI 2.5)と高密度PE (mp 139℃、Mw/Mn=8.6、MI 0.75、d0.962)の同重量を熔融混合し、Tダイ押出機により長尺フィルム状に成形する。成形条件は、ダイス温度250℃、Tダイリップ間隙2.3mm、引取速度15m/min、ドラフト比160とした。得られたフィルム状物の厚さは25μmであった。

【0139】このフィルム状物を温度165℃で10分間アニーリングし、次に、25℃で長尺方向に延伸率が

180%になるように低温一軸延伸し、その後、95℃で同方向に70%高温一軸延伸する。そして、延伸方向の長さを基準として95℃の温度で14%熱収縮させた後、延伸方向の寸法が変化しないように規制して95℃で2分間加熱してヒートセットすることにより、白色の多孔質フィルムを得た。

【0140】この多孔質フィルムの厚さは18μmであり、外観上のムラもない良好なものであった。また、電気抵抗は3.1Ω・cm<sup>2</sup>であった。なお、この多孔質フィルムのミクロ構造は実施例1とほぼ同様であった。更に、そのSD特性は図2とほぼ同じであった。

#### 【0141】実施例9

実施例1で用いたPPと実施例6で用いたPEを前者70%、後者30%の割合で熔融混合し、Tダイ押出機により厚さ38μmのフィルム状に成形する。このとき、ダイス温度220℃、リップ間隔2.0mm、フィルム引取速度27m/min、ドラフト比100に設定した。

【0142】このフィルム状物を2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50μm）で挟み、表面温度を155℃に調整した金属ロールに1分間接触させてアニーリングする。

【0143】そして、これをロール延伸機により温度25℃にて延伸率が100%になるように長尺方向に低温延伸し、次に、温度95℃にて同方向に延伸率が130%になるように高温延伸し、その後これを温度115℃において延伸方向の長さを25%収縮（高温延伸後の寸法を基準として）させることにより白色の多孔質フィルムを得た。

【0144】この多孔質フィルムは真珠光沢を帯びたもので、延伸方向に平行および垂直な切断面をTEMにより観察した結果は、PE部分（非連続相）の厚さが約0.05~0.4μmであることを除き実施例1と同じであった。

【0145】また、SEMによる表面観察ではPP部分における最大の孔はその短径が約0.05μm、長径が約0.1μmであり、PE部分における最大の孔径はその短径が約0.1μm、長径が約0.4μmであった（表面の一部において孔が潰れている個所があったので、この個所を除いて孔径を測定した）。

【0146】この多孔質フィルムは厚さ28μm、延伸方向の引張弾性率は3600kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗は1.6Ω・cm<sup>2</sup>であった。また、この多孔質フィルムのSD特性は図4とほぼ同じであった。

#### 【0147】比較例5

実施例1で得られた長尺フィルム状物を130℃で2時間アニーリングした後、25℃で長尺方向に延伸率が100%になるように延伸し、その後100℃で同方向に延伸率が150%になるように延伸し、次いで、延伸方向の寸法を規制して100℃で2分間加熱してヒートセ

ットした。得られたフィルムは厚さ24μm、電気抵抗は20Ω・cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0148】比較例6

実施例1で成形したフィルム状物を180℃で1時間アニーリングした（アニーリング方法は実施例1と同じ）。アニーリング済のフィルム状物は脆くて延伸できなかった。

#### 【0149】比較例7

市販のPP多孔質フィルム（厚さ25μm、気孔率45%）について、電気抵抗およびSD特性を測定した。引張弾性率は6400kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗は0.73Ω・cm<sup>2</sup>であった。また、SD特性は図7に示すとおりであった。

#### 【0150】比較例8

PPを使用しないこと以外は実施例8と同様に作業して、厚さ18μmの長尺のPEフィルム状物を得る。

【0151】このフィルム状物を120℃で30分間アニーリングし、次いで、25℃で長尺方向に延伸率が200%になるように一軸延伸し、延伸方向の寸法を規制して110℃で5分間加熱してヒートセットすることにより、均一に白化した多孔質フィルムを得た。

【0152】このフィルムは厚さ14μm、延伸方向の引張弾性率3300kg/cm<sup>2</sup>、電気抵抗0.76Ω・cm<sup>2</sup>であった。また、このフィルムのSD特性を図8に示す。図8からPE製多孔質フィルムは、耐熱温度が低く安全性に問題があることが判る。

#### 【0153】比較例9

キシレン1000g、デカリン1000gに対し、高密度PE（粘度平均分子量5万、mp136℃、d0.95）50gを120℃で溶解した。次に、粘度平均分子量300万の超高分子量PEの微粉末を加えて140℃に加熱し、これを溶解させる。

【0154】この溶液をTダイ温度135℃にて厚さ60μmの長尺フィルム状に押出し、メタノール中で1分間冷却後、ロール状の芯体に巻き取る。その後、このフィルムをメタノール中に10分間浸漬してキシレンおよびデカリンを抽出除去し、更に風乾する。

【0155】次いで、このフィルムをロール式延伸機で温度100℃で長尺方向に延伸率が200%になるように延伸して多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚さは25μm、電気抵抗は4.2Ω・cm<sup>2</sup>、延伸方向の引張弾性は3450kg/cm<sup>2</sup>であった。また、そのSD特性は図9に示すとおりであった。

#### 【0156】比較例10

市販のPE製多孔質フィルムのSD特性を図10に示した。なお、この多孔質フィルムは、厚さ35μm、室温での電気抵抗1.2Ω・cm<sup>2</sup>、引張弾性率3200kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0157】

【発明の効果】本発明によれば、引張弾性率が高く、外

観が良好で厚さも均一な多孔質フィルムが得られ、この多孔質フィルムはセパレータとして用いた場合、電気抵抗が低く、適当なSD開始温度を示すと共に、耐熱温度が高く且つ耐熱温度幅が広くて安全性に富むという利点を有する。また、本発明の方法によれば、簡単な工程で多孔質フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る多孔質フィルムのマイクロ構造を示す模式図である。

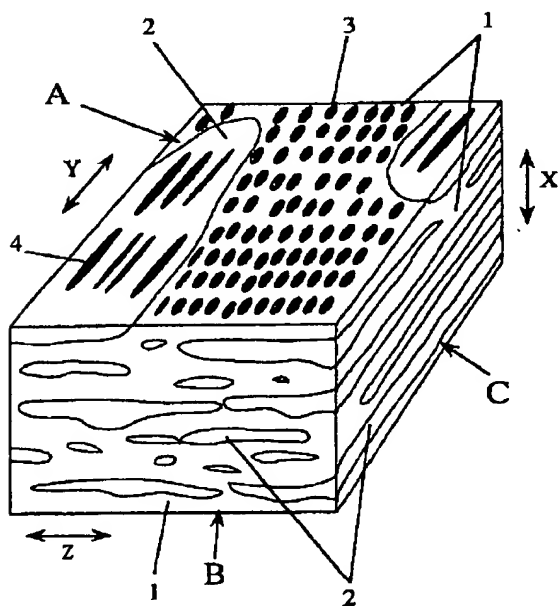
【図2】本発明に係る多孔質フィルムのSD特性を示すグラフである。

【図3】本発明に係る多孔質フィルムのSD特性を示すグラフである。

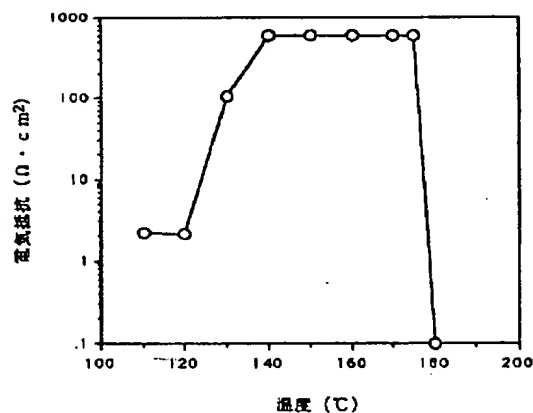
【図4】本発明に係る多孔質フィルムのSD特性を示すグラフである。

\*

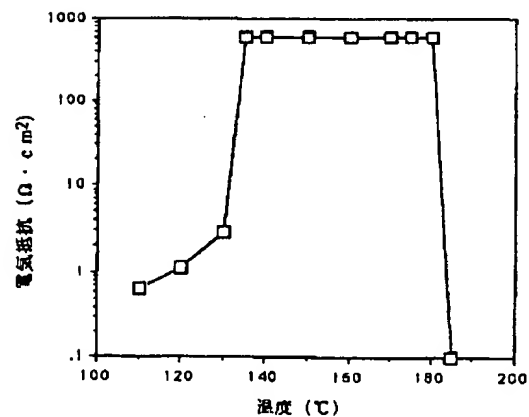
【図1】



【図2】



【図3】



\* 【図5】本発明に係る多孔質フィルムにおけるアニーリング温度と電気抵抗との関係を示すグラフである。

【図6】本発明に係る多孔質フィルムのSD特性を示すグラフである。

【図7】従来のセパレータのSD特性を示すグラフである。

【図8】従来のセパレータのSD特性を示すグラフである。

【図9】従来のセパレータのSD特性を示すグラフである。

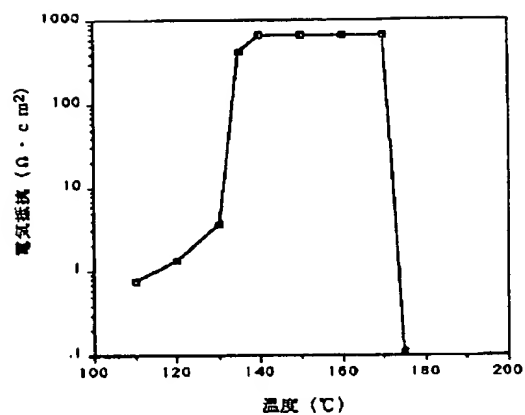
【図10】従来のセパレータのSD特性を示すグラフである。

【符号の説明】

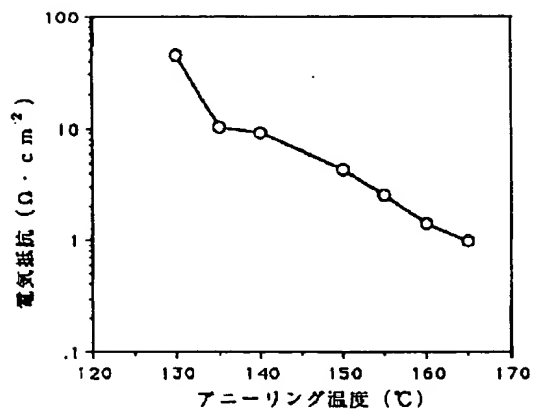
1 PP部分

2 PE部分

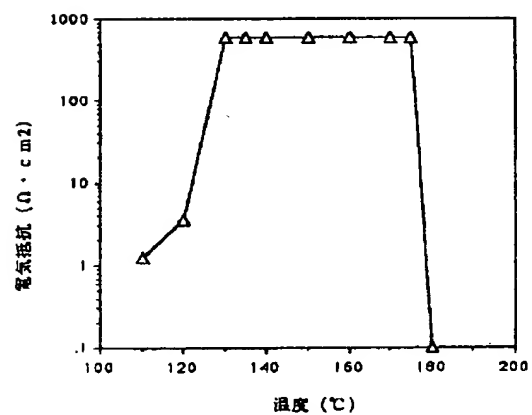
【図4】



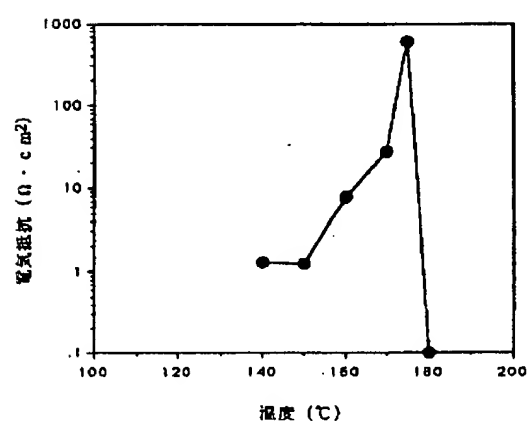
【図5】



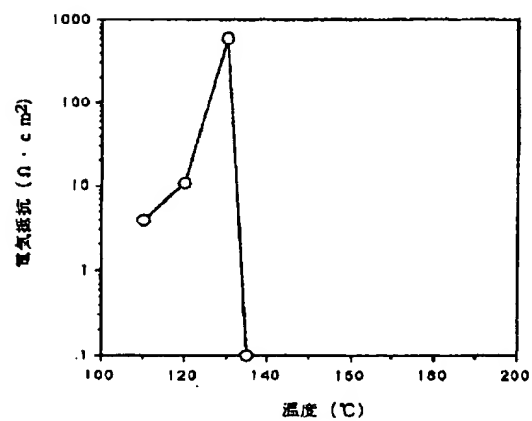
【図6】



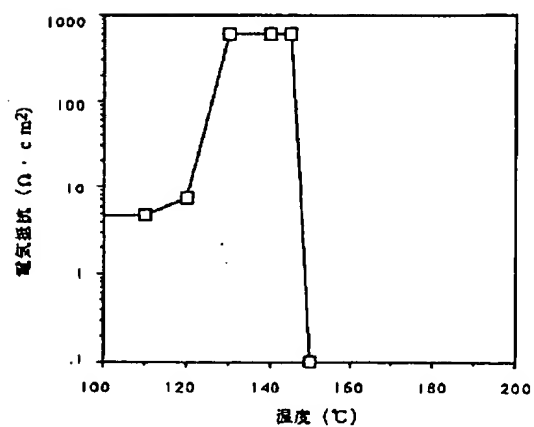
【図7】



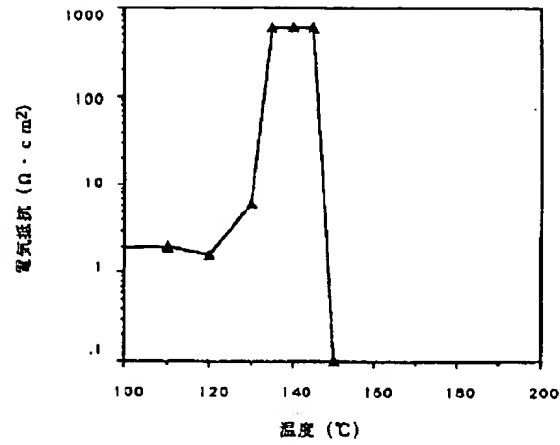
【図8】



【図9】



【図10】




---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 105:04

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 23:04

23:10

4F

(72)発明者 篠村 俊彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内